

dern vielleicht auch unmittelbar aus der Kohle über das Calciumcarbid mit wirtschaftlichem Erfolge gewonnen werden können. Die in der Geschichte der Chemie klassische Acetylen-Benzol-Synthese von Berthelot würde dann, wenn auch in modifizierter Form, die Grundlage der Fabrikation von Benzol, Naphthalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden können.

#### 46. Jakob Meisenheimer und Walter Lamparter: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1923.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> sind aus den neubegründeten Raumformeln der Benzil-monoxime auch für das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzil-dioxim die den bisher üblichen entgegengesetzten Konfigurationen abgeleitet; das  $\alpha$ -Dioxim stellt die *anti*-, das  $\beta$ -Dioxim die *syn*-Form dar, während für das  $\gamma$ -Dioxim die *amphi*-Formel beizubehalten ist. Es ist damals darauf hingewiesen worden, daß die neuen Formeln sich besser als die vordem gültigen den in der Literatur mitgeteilten Beobachtungen über die verschiedene Neigung der Dioxime zur Wasser-Abspaltung anpassen. Da die Angaben darüber indessen in sich nicht ganz widerspruchlos sind, erschien eine Nachprüfung erwünscht. Diese hat ergeben, daß in der Tat die Wasser-Abspaltung nicht so verläuft, wie es in der ersten Mitteilung nach den Angaben der Literatur angenommen ist.

Die von K. Auwers und V. Meyer<sup>2)</sup> benutzte Methode, die Wasser-Abspaltung aus den Dioximen durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf rund 200° herbeizuführen, erschien uns für einen exakten Vergleich zu ungenau. Wir erhitzen eine abgewogene Menge reiner Substanz im Vakuum auf bestimmte Temperaturen und untersuchten Rückstand und Sublimat:

1. 1.0000 g  $\alpha$ -Dioxim (Schmp. 238°) verlor bei 12-stdg. Erhitzen im Hochvakuum<sup>3)</sup> auf 155° (im Brom-benzol-Dampf) 0.0198 g. Der verflüchtigte Anteil schlug sich im kälteren Teil des Apparates als weißer Beschlag nieder. Schmp. des Rückstandes 237.5°, des Sublimats 232°.

2.  $\beta$ -Dioxim (Schmp. 207°): Nach 4-stdg. Erhitzen wie oben 0.1323 g Abnahme. Schmp. des Rückstandes 207°, des Sublimats 208°.

3.  $\gamma$ -Dioxim (Schmp. 163°): Nach 1-stdg. Erhitzen wie oben 0.0755 g Abnahme. Schmp. des Rückstandes 206°. Das Sublimat bestand deutlich sichtbar aus 2 Fraktionen; im wärmeren Teil des Rohrs saßen kleine Krystalle vom Schmp. 205°, in der kälteren Zone eisblumenähnliche Bildungen vom Schmp. 88–90° (Anhydrid). Letztere Substanz erschien sofort, als der Heizmantel vom Brom-benzol-Dampf erfüllt war, nach 2 Min. wurde auch  $\beta$ -Dioxim sichtbar und nach  $\frac{1}{4}$  Stde. sublimierte ausschließlich nur noch dieses. Bei tieferer Temperatur (135°) war die Anhydridbildung auch noch deutlich, aber geringer, die Umwandlung des Restes in  $\beta$ -Dioxim ebenso vollständig.

Erhitzen der 3 Dioxime unter 15 mm. Druck auf 155° ergab vollkommen entsprechende Resultate.

Aus diesen Versuchen folgt, daß das  $\alpha$ -Dioxim sich beim Erhitzen im Vakuum unter teilweisem Übergang in  $\beta$ -Dioxim am langsamsten verflüchtigt, das  $\beta$ -Dioxim sublimiert schneller und völlig unverändert,

1) B. 54, 3206 [1921].      2) B. 21, 810 [1888].

3) Der benutzte Apparat war der bei Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. I, S. 19, Leipzig 1921, beschriebenen Anordnung ähnlich konstruiert.

nur das  $\gamma$ -Dioxim spaltet Wasser ab unter Bildung des Anhydrids. Neben letzterer Reaktion einher geht die Umwandlung in  $\beta$ -Dioxim; sobald die Umlagerung vollendet ist, hört die Anhydridbildung auf.

Das Ergebnis steht im Einklang mit dem Befund von K. Auwers und V. Meyer<sup>4)</sup>, die ebenfalls die Ansicht aussprechen, daß das  $\gamma$ -Dioxim am meisten zur Wasser-Abspaltung neige. Dagegen ist die Auslegung von E. Beckmann und A. Köster<sup>5)</sup> nicht zutreffend, daß bei den Versuchen von K. Auwers und V. Meyer das  $\gamma$ -Dioxim sich immer zuerst in  $\beta$ -Dioxim verwandelt habe und dieses die alleinige Muttersubstanz des Anhydrids sei. Daß unter anderen Bedingungen auch das  $\beta$ -Dioxim (vermutlich durch direkte Wasser-Abspaltung, s. u.) in das Anhydrid übergeht, steht natürlich mit unseren Versuchen und Folgerungen in keinem Widerspruch.

Es besteht nunmehr Übereinstimmung auch zwischen dem Verhalten der Dioxime selbst und dem ihrer Acetylderivate. Nach K. Auwers und V. Meyer<sup>6)</sup> werden nur die Diacetylderivate des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Dioxims durch kalte Natronlauge zu den zugehörigen Dioximen verseift, während Diacetyl- $\gamma$ -dioxim sich dabei glatt in das Anhydrid verwandelt. Wir können diese Angaben bestätigen. Wir haben ferner auch die Benzoylverbindungen neu dargestellt und ihr Verhalten mit dem der Acetylderivate übereinstimmend gefunden. Das mag auf den ersten Blick selbstverständlich erscheinen, ist es aber durchaus nicht, wenn man sich des verschiedenen Verhaltens der Acetyl- und Benzoylderivate der beiden Benzil-monoxime bei der Verseifung erinnert. Die Acetylderivate des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Benzil-monoxims werden durch Natronlauge zu den entsprechenden Oximen verseift<sup>7)</sup>, ebenso das Benzoylderivat des  $\beta$ -Monoxims<sup>8)</sup>, das aus dem  $\alpha$ -Monoxim gewonnene Benzoylderivat dagegen zerfällt schon mit kalter Natronlauge in Benzonitril und 2 Molekeln Benzoesäure<sup>9)</sup>. A. Werner<sup>10)</sup>, der die Substanz zuerst und auf eigentümliche Weise erhielt, hat aus diesem Verhalten bei der Verseifung für die Substanz die Konstitutionsformel eines *O,N*-Dibenzoyl-isobenzamids abgeleitet. Als ich später durch Benzoylieren des  $\alpha$ -Benzil-oxims in Pyridin-Lösung die gleiche Substanz erhielt, habe ich mich der Wernerschen Auffassung angeschlossen, im weiteren Verlauf der Untersuchung aber sind uns Bedenken an der Richtigkeit der Wernerschen Formel gekommen. Wir stellten zunächst fest, daß die Acetylierung den von Auwers und V. Meyer beschriebenen Verlauf auch dann nimmt, wenn man nicht durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid, sondern in Pyridin-Lösung mit Acetylchlorid acetyliert und andererseits, daß dasselbe Benzoylderivat wie das von Werner zuerst beschriebene beim Erwärmen des  $\alpha$ -Oxims mit Benzoesäure-anhydrid erhalten wird. Der Unterschied zwischen Acetyl- und Benzoylderivat beruht also nicht, wie man hätte meinen können, auf der Acylierungsmethode. Wollte man die Isobenzamid-Formel aufrecht erhalten, so mußte man die unwahrscheinliche Annahme machen, daß schon beim Zusammenschmelzen mit Benzoesäure-anhydrid eine Beckmannsche Umlagerung einträte. Die Entscheidung brachte schließlich die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Das  $\alpha$ -Benzoylderivat

4) B. 22, 716 [1889].      5) A. 274, 34 [1893].

6) B. 21, 800 [1888]; 22, 708, 715 [1889].      7) B. 22, 545 [1889].

8) B. 54, 3213 [1921].      9) B. 54, 3208 [1921].

10) A. Werner und A. Piguët, B. 37, 4304 [1904].



stimmung nach K. Rast<sup>14)</sup> in schmelzendem Campher, also unter Bedingungen ausgeführt, bei denen eine Rückwärtsumwandlung in die niedrigschmelzende Form wegen der hohen Temperatur nicht zu befürchten ist, ergab ungenaue Werte, um 250, während sich für die monomolekulare Substanz 324 berechnet. Polymerie kommt mithin jedenfalls nicht in Betracht. Die Natur der Substanz ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Verseifung. Kalte Natronlauge bewirkt langsame Lösung, unter Bildung von Benzoessäure und  $\beta$ -Benzil-dioxim, ein ganz geringer Teil aber wird in das Anhydrid umgewandelt. Hier war noch die Möglichkeit gegeben, daß das hochschmelzende Diacetylderivat vor der Verseifung Rückwärtsumlagerung erlitt. Deshalb wurde auch mit kochender Natronlauge verseift, nachdem zuvor festgestellt war, daß auch schon bei 100° allmähliche, aber in kleinen Mengen vollständige Umwandlung der niedrig- in die hochschmelzende Form erfolgt. Der Verlauf war nahezu identisch, in der Hauptsache entstand ebenfalls  $\beta$ -Benzil-dioxim, Anhydrid trat nur in Spuren auf. Nach diesen Versuchen liegt in dem bei 148° schmelzenden Diacetyl- $\beta$ -dioxim offenbar eine dimorphe Form des gewöhnlichen Diacetyl- $\beta$ -dioxims vor, die durch geringe Mengen von Diacetyl- $\gamma$ -dioxim verunreinigt ist.

Kürzlich haben F. W. Atack und L. Whinyates<sup>15)</sup> angegeben, daß es ihnen gelungen sei, durch Stehenlassen von  $\alpha$ -Benzil-dioxim in alkalischer Lösung und Ausfällen mit Ammoniumchlorid ein 4. Isomeres, das  $\delta$ -Benzil-dioxim, darzustellen. Wir haben die Angaben nachgeprüft und können die tatsächlichen Befunde bestätigen. Bezüglich der Erklärung aber kommen wir zu einem ganz anderen Schluß; wir halten das sogenannte  $\delta$ -Dioxim für ein Gemisch von viel  $\alpha$ - mit wenig  $\beta$ -Dioxim, wie im Versuchsteil eingehender begründet wird.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dibenzoyl-benzil-dioxime.

5 g  $\alpha$ -Dioxim werden mit 25 ccm Pyridin versetzt; nach teilweiser Lösung erstarrt das Ganze in 5—10 Min. zu einem dicken, weißen Brei. Dazu gibt man 3 ccm Benzoylchlorid und läßt 3 Tage stehen, wobei die Krystallmasse sich meist teilweise rosa färbt. Das durch Eingießen in Eiswasser erhaltene krystallinische Rohprodukt (Schmp. 205—210°) wird abwechselnd aus Aceton und Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmp. bei 220° konstant wird. Farblose, sehr schwer lösliche Nadeln.

Die  $\beta$ -Dibenzoylverbindung wird auf die gleiche Weise erhalten; beim Vermischen des Dioxims mit dem Pyridin tritt allmählich vollkommene Lösung ein, auf Zusatz des Benzoylchlorids beginnt sofort Krystallisation. Rosafärbung ist kaum zu beobachten. Schmp. des Rohprodukts 135—140°, nach dem Umkrystallisieren aus Aceton oder Methyl-, Äthylalkohol oder Äther 157—158°. In allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die  $\alpha$ -Verbindung.

Bei der Darstellung des Dibenzoyl- $\gamma$ -benzil dioxims sind die Erscheinungen die gleichen wie bei der  $\beta$ -Verbindung, nur fällt das Rohprodukt beim Eingießen in Eiswasser zunächst als Öl, das nur langsam erstarrt. Feine, weiße Schüppchen aus Alkohol oder größere Krystalle beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Lösung vom Schmp. 135°. Die Ausbeuten sind stets sehr gut. Alle drei Isomeren schmelzen zu klaren, braunen Flüssigkeiten von stechendem Geruch.

<sup>14)</sup> B. 55, 1051, 3727 [1922].

<sup>15)</sup> Soc. 119, 1181 [1921].

$\alpha$ -Derivat: 0.1472 g Sbst. 0.4042 g CO<sub>2</sub>, 0.0601 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst. 8.0 ccm feuchter Stickstoff (20°, 735 mm). —  $\beta$ -Derivat: 0.1783 g Sbst.: 0.4901 g CO<sub>2</sub> 0.0751 g H<sub>2</sub>O. — 0.1200 g Sbst.: 6.8 ccm feuchter Stickstoff (20°, 735 mm). —  $\gamma$ -Derivat: 0.1285 g Sbst.: 0.3527 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.1128 g Sbst.: 6.4 ccm feuchter Stickstoff (19.5°, 735 mm).

C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (448.32).	Ber. C 74.98,	H 4.50,	N 6.25.
$\alpha$ -Derivat. Gef.	» 74.91,	» 4.57,	6.22.
$\beta$ -Derivat. »	74.99,	4.71,	» 6.29.
$\gamma$ -Derivat. »	74.88,	4.63.	» 6.30.

#### Verseifung der Dibenzoylderivate.

Das  $\alpha$ -Dibenzoylderivat (1g) geht beim Kochen mit 25-proz. Natronlauge binnen  $\frac{1}{2}$  Stde. in Lösung, wobei ein scharfer Amin-Geruch auftritt. Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt und mit Kohlendioxyd gesättigt. Der Niederschlag wird zur Entfernung beigemischter anorganischer Substanz nochmals in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Es werden 0.3 g vom Schmp. 210—220° erhalten. Durch Auskochen mit Alkohol steigt der Schmp. des ungelösten Rückstandes auf 239° ( $\alpha$ -Dioxim), aus dem Filtrat scheiden sich Krystalle vom gleichen Schmp. aus. Das Filtrat der Kohlensäure-Fällung wird mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert: 0.56 g Benzoesäure vom Schmp. 118—121°. Die Menge der Benzoesäure ist etwas größer, als sich bei glatter Verseifung berechnet. Ein Teil der Substanz ist also völlig zersetzt worden, worauf ja auch schon der Amin-Geruch (s. o.) hindeutet. Durch kalte konz. Natronlauge wird das  $\alpha$ -Dibenzoylderivat selbst in 1 Tagen kaum und auch beim Kochen mit stark verdünnter nur langsam angegriffen.

$\beta$ -Derivat: 0.5 g (Schmp. 155°) werden mit 15-proz. Natronlauge gut verrieben und 2 Tage stehen gelassen, 0.3 g bleiben ungelöst und zeigen den unveränderten Schmp. 155°, während die alkalische Lösung  $\beta$ -Dioxim vom Schmp. 203—205° liefert.

$\gamma$ -Derivat: 0.5 g (Schmp. 135°) hinterlassen nach innigem Verreiben usw. wie oben 0.28 g Rückstand vom Schmp. 88—90° (Anhydrid), das Filtrat gibt mit Kohlensäure keine Fällung. Die Umwandlung in das Anhydrid ist also quantitativ erfolgt.

#### Benzoylierung des $\alpha$ -Benzil-monoxims mit Benzoesäureanhydrid.

0.5 g  $\alpha$ -Monoxim werden mit 2 g Benzoesäureanhydrid etwa 10 Min. auf 70—80° bis zur klaren Lösung erwärmt und das Reaktionsprodukt zur Zerstörung des überschüssigen Benzoesäureanhydrids mit ziemlich viel Wasser 5 Stdn. auf 60—70° erhalten. Das ungelöste Öl erstarrt beim Erkalten und erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch seinen Schmp. 96° als reines Benzoyl- $\alpha$ -benzil-oxim.

#### Reduktion des Benzoyl- $\alpha$ -benzil-oxims.

1 g Benzoyl- $\alpha$ -benzil-oxim wird in 25 ccm Eisessig kalt gelöst und in die Lösung unter Turbinieren 2.5 g Zinkstaub im Laufe 1 Stde. eingetragen. Nach weiterem 5-stdg. Rühren wird abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und das Filtrat in Wasser gegossen. Die sofort ausfallende milchige Trübung wird rasch krystallinisch und läßt sich nach einigem Stehen gut absaugen. Ausbeute 0.47 g nahezu reines Desoxy-benzoin vom Schmp. 58—60° (79% d. Th.). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Präparat rein weiß, der Schmp. ändert sich nicht. Identifizierung erfolgte durch Mischprobe. Reduktion in siedender Eisessig-Lösung ergab wesentlich schlechtere Ausbeuten, als Nebenprodukt entstand Imabenzil vom Schmp. 195—198°.

#### Acetylierung des $\alpha$ -Benzil-monoxims in Pyridin-Lösung.

0.5 g  $\alpha$ -Monoxim werden in 2 ccm Pyridin gelöst und dazu in Kältemischung sehr vorsichtig 2 g frisch über *N*-Dimethyl-anilin destilliertes

Acetylchlorid zugetropft. Die dicke, weiße Masse wird nach kurzem Stehen mit viel eiskalter, sehr verdünnter Schwefelsäure vermischt und das ausgefallene, nur langsam erstarrende Öl aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne Nadeln vom Schmp. 67—68°. K. Auwers und V. Meyer<sup>16)</sup> geben als Schmp. 61—62° an; zur Kontrolle haben wir die Substanz auch nach ihren Angaben mit Essigsäure-anhydrid dargestellt. Sie bildete ebenfalls zunächst ein sehr schwierig erstarrendes Öl, dessen Schmp. durch Umkrystallisieren auch auf 67—68° stieg (Mischprobe).

#### Diacetyl- $\beta$ -benzil-dioxim.

Die Umwandlung des gewöhnlichen Diacetyl- $\beta$ -benzildioxims in die hochschmelzende Form vollzieht sich ohne wesentliche Gewichtsänderung: 1.000 g war nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 125—130° im Schwefelsäurebad unter leichter Gelbfärbung völlig wieder fest geworden; Gewichtsverlust 0.012 g, was ohne Zweifel auf die neben der Hauptreaktion nebenherlaufende, durch die Gelbfärbung sich verratende geringe Zersetzung zurückzuführen ist. Der Schmp. lag bei 148°; durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 98% des bei 124—125° schmelzenden Ausgangsmaterials zurückgewonnen. In den letzten Mutterlaugen fanden sich ganz geringe Mengen dunkler Zersetzungsprodukte. Auch Lösen in siedendem Xylol (Sdp. 135°) in einem zum Schutz vor Impfkernen mit Watte verschlossenen Reagenrohr lieferte beim Erkalten nur die niedrig schmelzende Form. Eine Mischprobe der bei 125° und der 148° schmelzenden Substanz zeigt auch bei schnellem Erhitzen bei 125° kaum ein Sintern und schmilzt scharf bei 148°. Dagegen gibt eine Mischprobe mit dem ebenfalls bei 148° schmelzenden Diacetyl- $\alpha$ -benzil-dioxim eine kräftige Schmelzpunktsdepression (auf 125—135°).

Beim Stehenlassen mit Natronlauge verwandelt sich sowohl die niedrig wie die hochschmelzende Form in ein schwerlösliches Natriumsalz (welches im 2. Falle infolge Verunreinigung gelb gefärbt erscheint), das mit mehr Wasser in Lösung geht; wenn man von der Substanz Schmp. 148° ausgeht, bleibt ein ganz geringer Rückstand vom Schmp. 85—90°, der leicht als Anhydrid identifiziert werden kann. Durch Ansäuern gewinnt man in beiden Fällen ein Rohprodukt vom Schmp. 208—210°, welches aus Methylalkohol beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in riesigen, prachtvoll ausgebildeten, alkoholhaltigen Tafeln krystallisiert, die beim Liegen an der Luft verwittern und dann bei 212—214° schmelzen; sie stellen ganz reines  $\beta$ -Dioxim vor.

#### Über das $\delta$ -Dioxim von Atack<sup>15)</sup>.

Kocht man das nach Atacks Angaben dargestellte Dioxim (Schmp. 217—220°) wiederholt am Rückflußkühler mit Alkohol aus unter gleichzeitigem Turbinieren (um das heftige Stoßen zu vermeiden), so hinterbleibt nahezu reines  $\alpha$ -Dioxim vom Schmp. 235—236°. Aus der Lösung läßt sich unschwer reines  $\beta$ -Dioxim isolieren. Durch das Kochen mit Alkohol wird also nicht, wie die englischen Autoren meinen, eine Umwandlung des » $\delta$ -Dioxims« in  $\alpha$ -Dioxim veranlaßt, sondern man erzielt auf diese Weise eine Trennung des Gemischs, aus dem das sogenannte  $\delta$ -Dioxim in Wirklichkeit besteht, in seine Bestandteile,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxim. Löst man schließlich 1g des vielfach ausgekochten Präparats in 11 Methylalkohol und destilliert die Hälfte des Lösungsmittels ab, so krystallisiert allmählich ganz reines  $\alpha$ -Dioxim in glänzenden, weißen Schuppen vom Schmp. 243—244° aus. Der Schmp. des  $\alpha$ -Dioxims wird also hier höher gefunden als gewöhnlich, wir haben aber auch sonst beobachtet,

<sup>16)</sup> B. 22, 545 [1889].

